

PCT



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

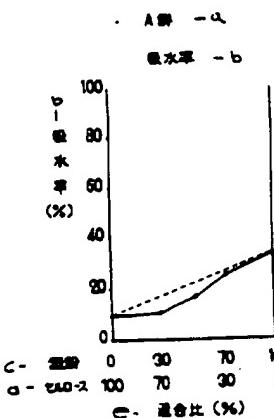
(51) 国際特許分類6 C08L 1/10, 3/06, C08K 5/10	A1	(11) 国際公開番号 (43) 国際公開日	WO96/16116 1996年5月30日(30.05.96)
(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日	PCT/JP95/02342 1995年11月16日(16.11.95)	(31) 指定国 KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) 優先権データ 特願平6/288302	1994年11月22日(22.11.94)	JP	添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) エバーコーン インク (EVERCORN, INC.)[US/US] 48243-1668 ミシガン州 デトロイト ルネサンス センター 400 Michigan, (US)	(71) 出願人 (米国についてのみ) 川北明彦(KAWAKITA, Akihiko)[JP/JP] 〒447 愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コーンスター株式会社 開発研究所内 Aichi, (JP)		
(72) 発明者: および (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ) ナラヤン・ラマニ(NARAYAN, Ramani)[US/US] 48909 ミシガン州 ランシング コリンズ ロード 3900 ミシガン バイオテクノロジー インスティテュート内 Michigan, (US)	(74) 代理人 弁理士 飯田堅太郎, 外(IIDA, Kentaro et al.) 〒460 愛知県名古屋市中区栄二丁目11番18号 Aichi, (JP)		

(54) Title : BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 生分解性樹脂組成物

(57) Abstract

A water-resistant biodegradable resin composition comprising an esterified starch (a) with a degree of substitution (DS) of 0.4 or above, an esterified cellulose (b) with a DS of 0.4 or above, and an ester plasticizer (c) as the essential ingredients. The composition can provide a molded resin with an improved water resistance while retaining the good biodegradability of the starch intact.



a ... Group A
 b ... Water absorption percentage (%)
 c ... Starch
 d ... Cellulose
 e ... Mixing ratio (%)

(57) 要約

耐水性を有する生分解性樹脂組成物。置換度(DS)0.4以上
のエステル化澱粉(a)、DS0.4以上のエステル化セルロース(b)
)、及び、エステル型可塑剤(c)の三成分を必須成分として含む。
良好な澱粉の生分解性を残存させたままで、樹脂成形品の耐水性を
向上させることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL アルバニア	DK デンマーク	LK スリランカ	PT ポルトガル
AM アルメニア	EE エストニア	LR リベリア	RO ルーマニア
AT オーストリア	ES スペイン	LST レソト	RU ロシア連邦
AU オーストラリア	FI フィンランド	LT リトアニア	SDE スーダン
AZ アゼルバイジャン	FR フランス	LUV ルクセンブルグ	SSG スウェーデン
BB バルバドス	GAB ガボン	LV ラトヴィア	SGC シンガポール
BE ベルギー	GBR イギリス	MC モナコ	SI スロヴェニア
BF ブルガニア・ファソ	GEN グルジア	MD モルドバ	SSK スロヴァキア共和国
BG ブルガリア	GN ギニア	MG マダガスカル	SSN セネガル
BJ ベナン	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴ	SZ スウェーデン
BR ブラジル	HU ハンガリー	SLV スラヴィア共和国	TG ティゴード
BY ベラルーシ	IE アイルランド	ML モンゴル	TJ ト吉スタン
CA カナダ	IS アイスランド	MR モーリタニア	TM トルクメニスタン
CF 中央アフリカ共和国	IT イタリー	MN モンゴル	TR トルコ
CG コンゴ	JPE 日本	MW マラウイ	TT トリニダード・トバゴ
CH スイス	KE ケニア	MX メキシコ	UAG ウクライナ
CI コート・ジボアール	KG ケルギスタン	NEL ニジエール	UGA ウガンダ
CM カメルーン	KPP 朝鮮民主主義人民共和国	NO オランダ	USN 米国
CN 中国	KR 大韓民国	NZ ノルウェー	UZN ウズベキスタン共和国
CZ チェコ共和国	KZ カザフスタン	PL ニュージーランド	VN ヴィエトナム
DE ドイツ	LTI リヒテンシュタイン	PL ボーランド	

(1)

明 細 書
生分解性樹脂組成物

<背景技術>

5 本発明は耐水性を有する生分解性樹脂組成物に関する。

廃棄されたプラスチックの多くは、自然環境下で分解されずに残存するため、プラスチック製品使用後の処理問題について、近年、社会的な関心が高まっている。そこで、使用目的が達成された後は、速やかに土中、水中で分解される生分解性プラスチックが望まれている。こうした背景から、再生産可能な天然資源であり、しかも、低コスト、易生分解性である澱粉が注目され、澱粉をベースにした生分解性プラスチック（生分解性樹脂組成物）が提案されている。（特開平5-32824号公報等参照）

ところが、これらの澱粉系の生分解性樹脂組成物は、優れた生分解性（澱粉はセルロースに比して生分解可能条件が緩やかで分解速度も早い。）を有するものの、耐水性が十分とは言えず、その適用製品（使用用途）が限定される一因となっていた。

また、澱粉をエステル化することにより、耐水性が改善できることが「STARCH: Chemistry and Technology, Vol 12, p389~391 (1967)」に報告されているが、それでも、まだ実用上充分な耐水性を有しているとは言えなかった。

<発明の開示>

本発明は、上記にかんがみて、良好な澱粉の生分解性を残存させたままで、樹脂成形品の耐水性を格段に向上させることが可能な生分解性樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明の生分解性樹脂組成物は、エステル化澱粉、エステル化セ

(2)

ルロース、及びエステル型可塑剤の三成分を必須成分として含むことを特徴的要件とする。

<図面の簡単な説明>

5 第1図

A群の試験例におけるエステル化澱粉とエステル化セルロースの混合比と吸水率との関係を示すグラフ図

第2図

同じくエステル化澱粉とエステル化セルロースの混合比と可溶性成分率との関係を示すグラフ図

第3図

B群の試験例におけるエステル化澱粉とエステル化セルロースの混合比と吸水率の関係を示すグラフ図

第4図

15 同じくエステル化澱粉とエステル化セルロースの混合比と可溶性成分率の関係を示すグラフ図

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明の形態について詳細に説明をする。

20 (1) エステル化澱粉の原料となる澱粉としては、トウモロコシ、バレイショ・カンショ・コムギ・サゴ・キャッサバ・タピオカ・コメ・マメ・、クズ・ワラビ・ハス澱粉等の生澱粉、さらに、これらを、アルファー(α)化等した物理的変性澱粉、酵素分解等の酵素変性澱粉、酸処理・次亜塩素酸処理、エーテル化等した化学変性澱粉等を使用することができる。

特に、アミロース含量50%以上のハイアミローススター^チが最終的な樹脂成形品及びフィルム(以下、単に「樹脂成形品」という

(3)

。)にしたときの強度が優れていることから、好適に使用可能である。

エステル化澱粉のエステル化酸としては、下記各種の有機酸・無機酸を好適に使用可能である。

5 ①酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カブリル酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸、及び、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、オレイン酸、エルカ酸、ソルビン酸、等の不飽和脂肪酸。

10 ②マロン酸、コハク酸、アルケニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族飽和・不飽和ジカルボン酸。

③リン酸、尿素リン酸、等の無機酸。

これらの内で、酢酸、プロピオン酸等の低級飽和脂肪酸が、最終的な樹脂成形品にしたときの強度が優れているため好適に使用可能
15 である。

エステル化澱粉は、置換度(DS)0.4以上(全置換DS3)、好ましくはDS1.0~2.8のものを使用する。DS0.4未満では、樹脂成形品に耐水性を付与し難く、また、他の樹脂とブレンドしたときの混和性(Compatibility)が悪い。

20 エステル化澱粉の製造は、例えば、澱粉をジメチルスルホキシド中で加熱溶解させ、アルカリ触媒存在下、無水酸と反応させ所望のエステル化澱粉を得ることができる。

(2) エステル化セルロースのエステル化酸としては、上記エステル化澱粉に使用したものを使用できる。これらの内で、酢酸、プロピオン酸、酪酸及びそれらの混合酸等の低級飽和脂肪酸が、エステル化澱粉の場合と同様、最終的な樹脂成形品にしたときの強度が優れているため好適に使用可能である。

(4)

エステル化セルロースは、DSO.4以上、好ましくはDS1.0～2.8のものを使用する。DSO.4未満では、樹脂成形品に耐水性を付与し難い。

(3) エステル型可塑剤としては、下記例示のもののうちから、15種または2種以上を選択して使用可能である。特に、フタル酸エステル又は多価アルコールエステルが、エステル化澱粉及びエステル化セルロースの双方への混和性が特に優れているため望ましい。

このエステル型可塑剤は、成形加工するに際して、相対的に低い温度で本樹脂組成物を可塑化させ、樹脂組成物の熱劣化を発生し難くするとともに良好な成形加工性を付与するためである。可塑剤としてエステル型を使用するのは、エステル化澱粉・エステル化セルロース両者との混和性を担保するためである。

①フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、エチルフタリルエチルグリコレート等のフタル酸エステル、

②オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アジピン酸ブチル、アジピン酸ジ・n・ヘキシル等の脂肪族塩基酸エステル、

③トリアセチン、ジアセチルグリセリン、トリプロピオニルグリセリン、グリセリンモノステアレートなどの脂肪酸モノ・ジ・トリグリセリド、スクロースオクタアセテート、ジエチレングリコルジベンゾエート等の多価アルコールエステル、

④アセチルリシノール酸メチル、アセチルクエン酸トリエチル等のオキシ酸エステル、

⑤リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル

⑥エポキシ化大豆油、エポキシ化ヒマシ油、アルキルエポキシステアレート等のエポキシ系エステル

(5)

(4) 上記三成分、エステル化澱粉(a)とエステル化セルロース(b)及びエステル型可塑剤(c)の組成比は、通常、(a)/(b)=10/90~95/5(重量比)で、かつ、(a)+(b)100重量部に対して(c)5~100重量部とする。好ましくは、(a)/(b)=45/60~80/20(重量比)で、かつ、(a)+(b)100重量部に対して(c)30~60重量部とする。

エステル化セルロースが過少では樹脂成形品に耐水性を確保し難く、エステル化セルロースが過多では、澱粉の持つ優れた生分解性を樹脂成形品に付与し難い。

10 また、可塑剤が過少では、成形加工に際して、樹脂組成物を可塑化するために相対的に高温にする必要があり、樹脂組成物の熱劣化を招くおそれがあり、過多となると、樹脂成形品の強度を確保し難くなる。

上記三成分(エステル化澱粉とエステル化セルロース及び可塑剤)
15)のブレンド方法は、予め、エステル化セルロースとエステル型可塑剤を混練しマスターbatchを作つておいた後、エステル化澱粉と混練するのが好ましい。

混練方法は、オープンローラ、ニーダ、押出機、など既知の混練機が使用できる。本発明の組成物には、そのほか必要に応じて、充
20 填剤、熱安定剤、抗酸化剤、着色剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等を配合することができる。

また、本発明の樹脂組成物は、汎用の熱可塑性樹脂と同様に、射出成形・押出成形・吹込成形・真空成形・カレンダー成形・発泡成形・粉末成形等の成形材料として使用することができる。

25 そして、適用製品として、包装用資材(フィルム、シート、ボトル、ボックス、缶キャリア)、農業用資材(農業用フィルム、結束テープ)、民生用資材(おむつのパックシート、買い物袋、ゴミ袋

(6)

) 、台所用資材（カップ、トレイ、皿、ナイフ、フォーク、スプーン）等、種々のものへの展開が可能である。

<実施例>

5 以下、本発明の効果を確認するために行った試験例について説明する。

(1) エステル化澱粉は下記のようにして調製した。

①酢酸澱粉 :

1 L フラスコ中に、ハイアミロースコーンスター^チ（アミロース含量 70%、水分 1%）75 g、ジメチルスルホキシド 500 mL を添加し、80℃で加熱攪拌し澱粉を溶解させた。ついで、炭酸水素ナトリウム 85 g と、予めジメチルスルホキシド 60 mL に溶解させたジメチルアミノピリジン 4.1 g を加えた。そこへ、無水酢酸 104 g を滴下漏斗により 1 時間かけて添加した。滴下中、液温を 45℃に保ち、さらにこのまま 15 分間維持したのち、反応液を水 2.5 L 中に攪拌しながら投入した。固体物は濾過し、再度、水 2.5 L 中に投入し、洗浄した。同様の操作を計 5 回行い、最終的に固体物は 60℃、24 時間熱風乾燥を行い、DS 2.1 の酢酸澱粉を得た。収率は 95% であった。

20 ②プロピオン酸澱粉

上記酢酸澱粉の製法において、無水酢酸の代わりに、無水プロピオン酸 101 g を使用して、DS 1.6 のプロピオン酸澱粉を得た。収率は 95% であった。

(2) エステル化セルロースは、「アセテートフレークス」帝人（株）製酢酸セルロース（DS 2.5）を使用した。

(3) 可塑剤は、トリアセチン（TA）またはフタル酸ジエチル（DEP）（いずれも片山化学（株）製）を使用した。

(7)

(4) ブレンド及び試験片の調製

まずエステル化セルロースと可塑剤を表1に示した配合处方に従って、混練機「ラボプラストミルC型」（東洋精機（株）製）を用いて、 $175^{\circ}\text{C} \times 50\text{ rpm}$ の条件で15分間混練した。混練物は
 5 、 170°C の熱プレスでシートにした後、細片状に切断した。この細片状ペレットとエステル化澱粉を所定の配合で再度上記ラボプラ
 ストミルを用いて、 $165^{\circ}\text{C} \times 50\text{ rpm}$ の条件で15分間混練し
 、 150°C の熱プレスで厚さ1mmのシートとした。このシートを
 5×5cm□に切り取り、試験片とした。

10 (5) 吸水率並びに可溶性成分率の測定

①吸収率は、JIS K 7209に準じて測定した。

23°C 、50%RHの恒温恒室室内で試験片を蒸留水中に24時間浸せきさせ、吸水前後の重量により下式に従って算出した。

$$\text{吸水率 (\%)} = (M_2 - M_3) \times 100 / M_1$$

15 M_1 吸水前乾燥後の質量

M_2 吸水後の質量

M_3 吸水後再乾燥させた時の質量

②可溶性成分率は、下式により算出した。

$$\text{可溶性成分率 (\%)} = (M_1 - M_3) \times 100 / M_1$$

20 (6) 測定結果：

試験結果を表1に示すとともに、理解を容易にするために、図1～4に、三成分の組み合わせが同一で組成のみ異なるA・B群に分けてグラフ表示する。

これらの試験結果から、エステル化澱粉及びエステル化セルロースのそれぞれ単独の吸水率並びに可溶性成分率から求められる算術平均値（点線で表示）に比して、両者のブレンド物は、吸水率並びに可溶性成分率が明らかに低く、耐水性が相乗的に改善されている

(8)

ことが分かる。

(単位:部)

	A 群羊					B 群羊				
	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2	比較例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 4
5	酢酸澱粉 (DS 2.1)	100	70	50	30					
10	プロピオン酸澱粉 (DS 1.6)						100	70	50	30
15	酢酸セルロース (DS 2.5)		30	50	70	100		30	50	70
20	可塑剤 (TA)	43	43	43	43	43				
	可塑剤 (DEP)						43	43	43	43
	吸水率 (%)	34	26	17	11	10	18	15	9.2	6.1
	可溶性成分率 (%)	5.9	5.4	5.0	4.4	5.0	3.9	3.7	3.3	3.0

(9)

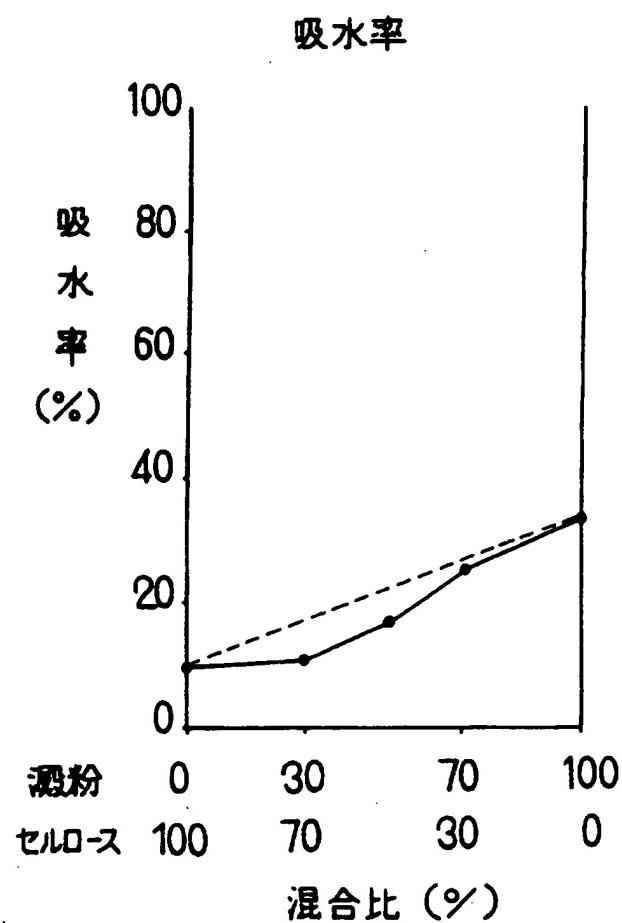
請求の範囲

1. 置換度 (D S) 0.4 以上のエステル化澱粉 (a) 、 D S 0.4 以上のエステル化セルロース (b) 、及び、エステル型可塑剤 (c) 5 の三成分を必須成分として含むことを特徴とする生分解性樹脂組成物。
2. 請求項 1 において、前記三成分の組成が、(a) / (b) = 10 / 90 ~ 95 / 5 (重量比) で、(a) + (b) 100 重量部に対して (c) 5 ~ 100 重量部が配合されてなることを特徴とする生分解性樹脂組成物
3. 請求項 1 において、前記エステル化澱粉が D S 1.0 ~ 2.8 の酢酸澱粉及び／又はプロピオン酸澱粉であり、前記エステル化セルロースが D S 1.0 ~ 2.8 である酢酸セルロース及び／又はプロピオン酸セルロース及び／又は酪酸セルロースであり、前記エステル型可塑剤が、フタル酸エステルまたは多価アルコールエステルであることを特徴とする生分解性組成物。
4. 請求項 2 において、前記エステル化澱粉が D S 1.0 ~ 2.8 の酢酸澱粉及び／又はプロピオン酸澱粉であり、20 前記エステル化セルロースが D S 1.0 ~ 2.8 である酢酸セルロース及び／又はプロピオン酸セルロース及び／又は酪酸セルロースであり、前記エステル型可塑剤が、フタル酸エステルまたは多価アルコールエステルであることを特徴とする生分解性樹脂組成物。
- 25 5. 請求項 1 ~ 4 のいずれかにおいて、前記エステル化澱粉がアミロース分 50 % 以上のハイアミローススタークから調製されたものであることを特徴とする生分解性樹脂組成物。

1/4

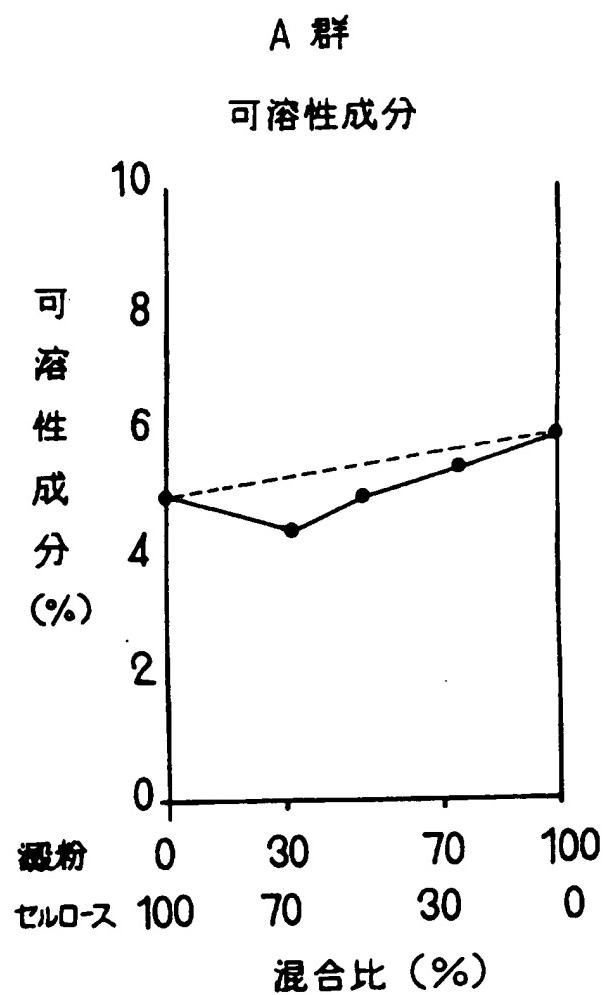
第 1 図

A 群



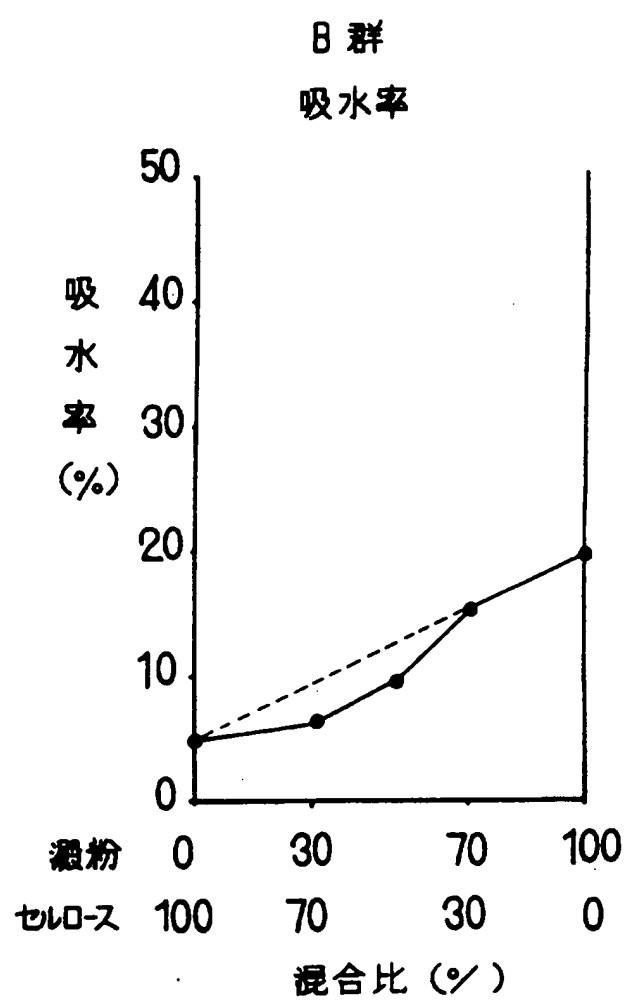
2/4

第 2 図



3/4

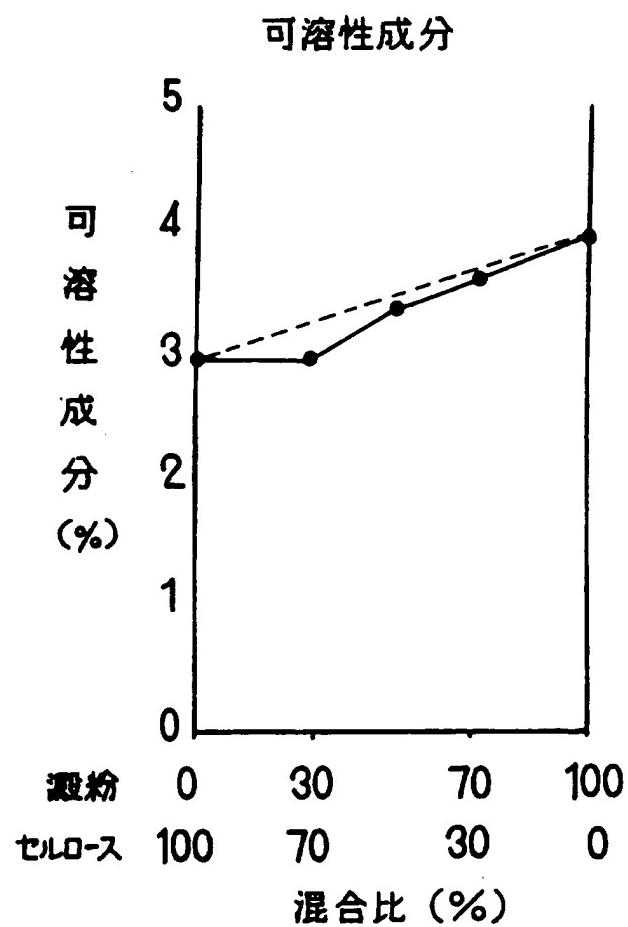
第 3 図



4 / 4

第 4 図

B 群



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02342

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L1/10, 3/06, C08K5/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08L1/00-1/32, 3/00-3/20, C08K5/00-5/59

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-102114, A (Teijin Ltd.), April 18, 1995 (18. 04. 95), Claim (Family: none)	1 - 4
Y	JP, 6-207047, A (Ivan Tomka), July 26, 1994 (26. 07. 94), Claim, table 1 & EP, 542155, A2 & US, 5280055, A	1 - 4
Y	JP, 6-329832, A (Hoechst Celanese Corp.), November 29, 1994 (29. 11. 94), Claim & EP, 622407, A1 & US, 5446140, A	1 - 4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "B" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
January 10, 1996 (10. 01. 96)Date of mailing of the international search report
January 30, 1996 (30. 01. 96)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.Authorized officer
Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 95/02342

A. 発明の属する分野の分類(国際許分類(IPC))

Int. CL⁶ C08L1/10, 3/06, C08K5/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. CL⁶ C08L1/00-1/32, 3/00-3/20,
C08K5/00-5/59

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 7-102114, A(帝人株式会社), 18. 4月. 1995(18. 04. 95), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 6-207047, A(イヴァントムカ), 26. 7月. 1994(26. 07. 94), 特許請求の範囲, 表1 & EP, 542155, A 2&US, 5280055, A	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の
 後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
 に引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
 性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
 がないと考えられるもの
 「Z」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 01. 96

国際調査報告の発送日

30.01.96

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便 号100
 東京都千代田区霞が関三丁目4 3号

特許庁審査官(権限のある職員)

4 J 8 2 1 5

佐藤 邦彦

電話番号 03-3581-1101 内線

3459

C(続き)、関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 6-329832, A (ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション), 29. 11月. 1994 (29. 11. 94), 特許請求の範囲 & EP, 622407, A1 & US, 5446140, A	1-4